

Title	ジアゾニウム鹽とニトロメタンとの反應
Author(s)	小田, 良平; 鶴田, 禎二
Citation	京都大学化研講演集 (1949), 19: 89-91
Issue Date	1949-12-20
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2433/73978">http://hdl.handle.net/2433/73978</a>
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

反應體又はドナーと稱しているが、著者は前述の活性反應體、受動反應體と言う名稱の方が遙に理解し易いと信ずる。そして、單にアゾ染料生成反應に止らずすべての有機化學反應に於て、活性成分と受動性成分に分類して整理して見ると前表の通りになる。勿論この表以外にもつと澤山の成分が考えられると思ふが、重要な一般的のものは大體揃えたつもりである。

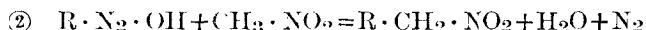
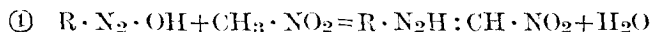
表の上段 1, 2, 3, ……22, 23, と並べたものは活性成分であり、下段 A, B, C, ……Q, R. と並べたものは受動成分である。そして有機化學反應は一般に活性成分と受動成分との間に起るものであるから、表の中段に示した様に、23×17種類の全反應について先づ調査して見ると、有名な化學反應がすべてこの中に包含されてよく理解出来る。又活性成分の活性度、受動成分の受動性は勿論千差萬別であつて、相對的に活性度の強い成分は受動性の弱い成分にもよく反應するが、活性度の弱い成分は受動性の強い成分にのみよく反應することがわかる。その他の反應について詳細に説明する餘白が無いが、染料合成反應、合成樹脂合成反應又は複雑な異節環狀化合物の生成反應もすべてよくこの範圍に入る。更に  $\alpha$ - $\beta$ -不飽和カルボニル化合物は電子異性によつて表中段の右に示した様に  $\alpha$  の炭素は Carbanion となり、活性成分がよくこの炭素と反應するし、 $\beta$  の炭素は Carbocation となり、この炭素と色々の受動成分とがよく反應する。就中有名なのはミハエル縮合反應である。著者はこの種の反應の一つとしてフルフラールとジアゾニウム鹽との新反應を見出し、これについては明石氏の報告が次にある。又すべての反應について文献を調査すると過去の研究の不完全のもの、又は全然誰も着手していない反應があることに氣づいた。その中の一つとして鶴田氏研究のジアゾニウム鹽とニトロメタンとの反應があり、特に次に中野氏の報告するジアゾニウム鹽とグリニャー試薬との反應は全く新規な反應で、この様に整理することによつて開拓し得た大きな收穫である。尙種々の反應について鋭意研究中である。尙上記の表に於て活性成分としてのアセタルデヒド、アセトン等はそのカルボニルの炭素が Carbocation となるものであり、受動成分としてのアセタルデヒド、アセトン等はそのメチル基の炭素が Carboanion となるものであり、又受動成分中のベンゾール誘導體はそのベンゾール核の反應を受ける炭素を意味するものでありニトロベンゾール等のニトロ基に着目して考える時は活成成分の (I) に入れるべきであり、又  $\text{H}_2\text{O}$  やアルコール等は兩性と考えるべき成分でもあるが詳細は省略する。

(昭和 24 年 6 月 30 日 受理)

#### 44. ディアゾニウム鹽とニトロメタンとの反應

小田 良平, 鶴田 禎二

芳香族ジアゾ化合物とニトロメタンとの反應には次の 2 つの様式がある。



但し反應はこのように簡單ではなく、 $\textcircled{1}$ と $\textcircled{2}$ の反應が 1 つのニトロメタン分子に起つたり、 $\textcircled{2}$ の反應生成物が酸化をうけ易いために、實際の反應生成物の種類は實に多様であつて、現在

迄の文献では  $R \cdot CH_2NO_2$  そのものを反応主成物として取り出している實例は見當らない。筆者等は先づジアゾ化アニリンの場合について  $R \cdot CH_2 \cdot NO_2$  を、より多く生成するような條件について調べた。反應はアルカリ性で行つた、この條件ではジアゾ化合物はジアゾタートの形になつてゐる筈である。

(I) **ジアゾ化アニリンとニトロメタン** ニトロメタンをジアゾタートに對して過剰に用い、然もジアゾタートを徐々に反應系に滴下するようにすれば、ニトロメタンに對するジアゾタートの2分子以上の縮合は抑制され、フェニルニトロメタンの收量増加が豫想される點に着目して實驗を行つた結果、反應生成物として見出された物質は上述②式に従つて反應したフェニルニトロメタン竝にデフェニルニトロメタンとであつた。①式に従うヒドラゾン型の化合物は全然取り出し得なかつた。次に反應條件を二三變えて行つた結果を一括する。使用アニリン 9.3g (0.1 モル)。

實驗番號	ニトロメタン	滴 下 時 間	フェニルニトロ メ タ ン 收 量(收率)	デフェニルニトロ メ タ ン-Na鹽 收 量
I	12.2g(0.2モル)	4.0時間	3g (21.9%)	1.0g
II	"	2.0 "	3.5 (25.6 )	1.2
III	"	1½ "	3.5 (25.6 )	3.8
IV	18.3g(0.3モル)	1½ "	4.0 (29.2 )	3.0
V	24.4g(0.4モル)	3.0 "	4.0 (29.2 )	0

モル比が1對2の場合でも滴下速度が大であれば3分子縮合物たるデフェニルニトロメタンの收量が大になることは當然の結果として豫期出来るが、5回の實驗を通じてデフェニルニトロメタンの生成量の如何にかゝわらず、フェニルニトロメタンの收率が殆んど變らないことは注意すべきであらう。

(II) **ジアゾ化芳香族アミンとニトロメタン** 種々の芳香族アミンからつくつたジアゾタートとニトロメタンの反應で、ベンゼン核の置換基がどのような効果を及ぼすかを調べることは一應興味のあることである。これらの反應性を比較するに用いた實驗條件は上述 V である。この條件ではジアゾ化アニリンはフェニルニトロメタンだけを主として生成する。さて、ジアゾ化パラトルイデン、パラアニシデン、パラクロルアニリン竝にパラニトロアニリンとニトロメタンとの反應をVの條件に従つて行つた結果は次表の通りである。この表から分ることは次の2點である。(a) ジアゾ化アニリン、パラトルイデン、竝にアニシデンの場合には反應主成物はフェニルニトロメタン系統のものである。(b) ジアゾ化クロルアニリン及びニトロアニリンはニトロメタンと作用してヒドラゾン型  $-N_2H \cdot R$  グループを含む生成物を与える。

芳香族アミン (ジアゾタート)	反 應 生 成 物	
	主 生 成 物	副 生 成 物
$C_6H_5 \cdot NH_2$	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NO_2$	—
$p\text{-}CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$	$p\text{-}CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NO_2$	$p,p' \text{-}CH_3 \text{-} C_6H_4 \text{-} CH(NO_2) \text{-} C_6H_4 \cdot CH_3$
$p\text{-}CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$	$p\text{-}CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NO_2$	$(p\text{-}CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot COOH)$
$p\text{-}Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$	$p,p' \text{-}Cl \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot Cl$	$\{p\text{-}Cl \cdot C_6H_4 \cdot C(NO_2) : N_2H \cdot C_6H_4 \cdot Cl \text{-} p$
$p\text{-}NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$	$p\text{-}NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2H : CH \cdot NO_2$	$\{p\text{-}Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH_2NO_2$

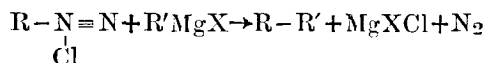
さてアルカリ溶液ではクロルアニリン又はニトロアニリンジアゾ化物は、アニリン、トリイデン又はアニシデンのそれよりも、はるかに容易に安定型デアゾタートに轉移し易いといふことはよく知られたことである。更に又、不安定型デアゾタートは安定型よりも、強いカップリングの能力を持つてゐることも常識とされている。こゝにいうカップリングとは勿論ヒドラゾン(又はアゾ)型で縮合することを指す。然し之等の事實を筆者等の得た (a), (b) の結論と比べて見ると、ある異常性が認められる。つまり安定型デアゾタートになりやすいニトロアニリン等の場合に却つてカップリング生成物(ニトロアニリンの場合は定量的收率)を與え易いといふ異常性である。之等の異常性は理論的見地から一應の注目に値するものと思う。

(昭和 24 年 6 月 30 日 受理)

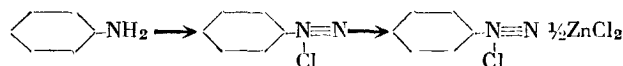
## 45. デアゾニウム鹽とグリニャー試薬との反應

小田 良平, 中野 一廣

デアゾニウム鹽とグリニャー試薬との反應については未だ研究されておらず、本實驗に於てはこの當然反應すべきであると考えられるグリニャー反應を検討して見た。先づ豫想される反應は次の如く考えられる。

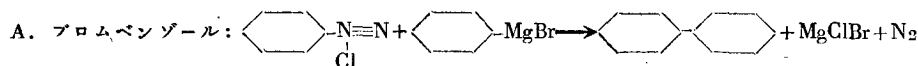


**實驗の部** 本實驗に使用するデアゾニウム鹽は、先づアニリンを常法に依つてデアゾ化しベンゾールデアゾニウムクロライドの水溶液を調製する。併しグリニャー反應に於ては水分の存在を許さぬ故、この水溶液に鹽化亜鉛を加へ食鹽にて鹽析すると、デアゾニウム鹽は鹽化亜鉛との複鹽となつて固體として得られる。之をエーテルにて洗滌し吸引濾過して乾燥器中に放置するとき、反應に使用し得る乾燥デアゾニウム鹽が得られる。



グリニャー試薬は、ハロゲン化合物をエーテルにてうすめ之を Mg 上に滴加し、更に湯浴にて 1~2 時間加温して調製する。

デアゾニウム鹽とグリニャー試薬との反應は、複鹽がエーテルに不溶故常法の如くエーテル溶液としてグリニャー試薬中に滴加出来ない。そこでデアゾニウム鹽をフラスコ中にてエーテルと共に攪拌しつつ、この上へ調製せるグリニャー試薬を滴加する方法を取つた。



常法に従ひ Mg. 5g にヨード小片を加え、ブロムベンゾール 33g をエーテル 100cc でうすめたものをこの上に徐々に滴加し、更に 1 時間エーテルを加温しフェニルマグネシウムブロマイドを調製する、このグリニャー試薬を手早く滴加濾斗に移し、エーテル 200cc 中にて攪拌せるデアゾニウム鹽 40g 中へ外部より氷冷しつつ徐々に滴加する、更に 2 時間冷却のまゝ攪拌を